

Sol-Gel법을 이용한 ceramic membrane용 나노사이즈 alumina 합성에 관한 연구

김근수, 이용택, 추고연*, 김태환*, 김권일*, 성재석*
 충남대학교 화학공학과, 한국에너지기술연구원*

A study on nanosize alumina Synthesis for the ceramic membrane by Sol-Gel method

Keun-Soo Kim, Young-Taek Lee, Ko-Yeon Choo*, Tae-Hwan Kim*, Kweon-Ill Kim*, Jae-Suk Sung*
 Dept. of Chemical Engineering, Chungnam National University
 Korea Institute of Energy Research*

서론

오늘날 우수한 기계적, 열적 그리고 화학적 특성을 갖는 세라믹 재료의 개발은 높은 소결 밀도와 미세한 결정구조에 그 목표를 두고 있다. 고 기능성 세라믹 즉, Composite 세라믹의 제조에 있어서 화학적 조성, 입자크기, 입자형태 그리고 응집도와 같은 분말의 특성은 소결과정에서 이루어지는 미세구조에 아주 중요한 역할을 하게 된다. 따라서 현재 세라믹 막에 대한 관심이 집중되고 있는 실정이다. 특히 산업적으로 세라믹 막에 대한 연구의 필요성이 대두되고 있다.

예를 들어, 에너지 다소비 업종인 석유화학산업의 화학반응에서 압력, 조성의 평형상태 도달로 인한 반응속도 및 반응온도에 한계가 있으므로 고온 반응/분리에 적용 가능한 소재개발이 필요한 실정인데 국내의 막 반응기 개발 기술은 선진국에 비해 미흡한 실정이다. nanoporous membrane은 저 에너지 소비 고/기, 고/액의 분리 등 환경, 식품분야 뿐 아니라 촉매반응 등 정밀화학 산업의 소재로도 활용할 수 있으므로 에너지 절약 효과가 매우 크다. 또한, nanoporous membrane이 개발될 경우 이를 산업체의 동시 반응/분리공정에 적용할 수 있어 에너지 소비억제를 통한 환경오염을 저감시킬 수 있다. 이와 같은 기대효과가 유추되는 세라믹 막의 제조 방법 중 Sol-Gel 방식을 통한 다성분계 세라믹제조가 대두되고 있다.

Sol-Gel 방식에 의한 세라믹의 제조는 고순도, 균일성, 저온합성 등의 장점이 있다. 특히 Alumina계 세라믹의 제조에 있어, nanosize의 균질 혼합된 분말의 합성이 가능하므로 Alumina matrix 내에 다른 첨가 입자의 균일한 분산뿐만 아니라 동시에 소결 온도의 저하에 대한 연구가 최근 활발히 진행되고 있다. Alumina계 세라믹은 중성으로서 산성 또는 염기성 물질에 대한 내식성이 강하며, 강도 및 경도가 크기 때문에 구조용 세라믹으로 활용되고 있으며, 또한 고융점(2050°C)을 가지고 있으므로 고온용 세라믹으로도 활용이 가능하다.

따라서 본 연구에서는 fine한 Alumina의 합성 및 Sol-Gel coating을 이용한 nanoporous ceramic membrane 개발에 대하여 조사하였다.

이론

Sol-Gel 방식에 의해 Alumina 분말을 제조할 때 인식 가능한 최초의 상은 Boehmite이며, 이 Boehmite는 하소과정을 통해 여러 가지 modification을 거친 후 마지막으로 안정한 α 상으로 전이되는데 α 상으로 넘어가는 마지막 과정은 일반적으로 높은 에너지 장벽을 넘어야 하는 반응으로서 그에 따른 높은 온도(=1600°C)를 필요로 한다. 이러한 에너지 장벽은 하소 조건을 결정하는 중요한 인자가 되며, 그에 따라 입자크기나 형태, 나아가 응집 정도가 좌우된다. 따라서 Sol-Gel 방식을 통해 α -Alumina 세라믹 분말을 제조하는데 있어서 외부에서 첨가된 surfactant와 하소 조건의 변화가 α 상의 형성에 미치는 영향을

조사함으로써 물리적, 화학적으로 뛰어난 균질성을 갖는 Al_2O_3 세라믹 분말을 제조할 수 있다. 최근 전자기기 등의 소형 경량화, 다기능화, 고성능화가 요구되는 추세이고 그 특징을 살린 세라믹의 새로운 제조 공정의 개발이 요구되고 있는데 그 방법 중의 하나가 바로 sol-gel법에 의한 세라믹의 제조이다.

기존의 sol-gel법에 의한 제조는 일반적으로 가수분해, 중축합 과정을 거쳐 sol을 gel화시킨 후 이 gel을 가열하여 산화물 고체를 얻는 방법이었으나 gel화에 많은 시간(약 6시간)이 소요되므로 요즘은 침전제($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 등)에 의한 침전 효과로 이 시간을 단축시키는 연구가 활발하다.

Fig. 1에서 Sol-Gel 방식에 의한 알루미나 분말 제조시 침전제 영향을 알아보기 위하여 하소조건에 변화를 주어 Al_2O_3 를 합성하는 방법을 나타내었다.

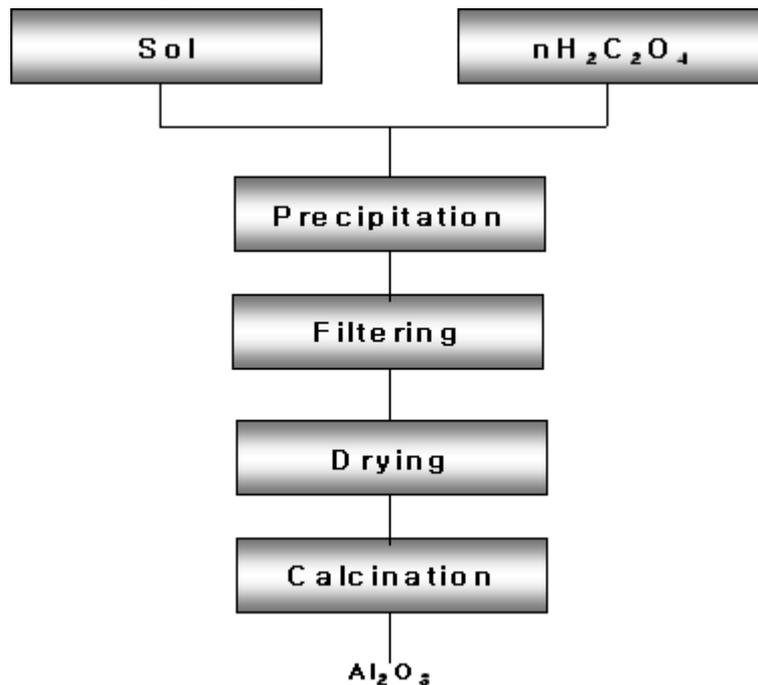


Fig.1. Flow chart of experimental procedure

Sol-Gel법에 의한 알루미나 제조시 알루미나 소성 온도는 $1550\sim 1650^\circ\text{C}$ 인데 첨가물을 넣어 소성 온도를 $1350\sim 1450^\circ\text{C}$ 까지 낮추면 알루미나 입자가 고온 액상에서 자유로이 정리되어 느슨한 상태에서 결합이 형성되는데, 이 결합은 일반적인 알루미나의 소성 온도에서 알루미나 입자간 형성되는 glassy bond보다 강하다. 또한 이로 인해 소성 에너지를 약 15% 정도 줄일 수가 있다. 이러한 Sol-Gel coating에 의한 membrane reactor는 평형 반응에서 반응생성물을 선택적, 연속적으로 분리시키므로 반응물의 반응기체내 체류시간을 늘이고, 전환율을 향상시킨다. membrane reactor는 반응과 분리 2개의 공정을 결합시켜 단순화한다는 이점보다는 반응온도, 압력의 운전 범위를 넓힐 수 있다는 것이 더 큰 이점이다. 즉, 기상 분해 반응에서는 고압 반응기가 저압 반응기보다 더 작고 반응물의 분리정제가 더 효과적이라 할 수 있다.

실험 및 결과

본 실험에서는 nanosize alumina 합성을 위하여 Aldrich Chemical Co.사로부터 구입한 순도 98%의 Aluminum Isopropoxide($\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$)와 해교반응에 사용될 분산제로 HCl,

NH_4OH , 그리고 침전제로 $\text{nH}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 를 사용하였다. 실험장치는 Fig. 2와 같이 구성하였다. 실험 방법은 우선 둥근바닥 플라스크에 증류수 10mol을 넣고 증류수 온도가 90°C 가 될 때까지 중탕 가열을 한다. 온도가 90°C 에 도달하면 Aluminum Isopropoxide를 0.1mol 첨가하고 HCl 또는 NH_4OH 를 0.01mol 첨가하여 가수분해반응과 해교반응을 시킨다. 이 때 용액을 일정한 속도로 교반시켜 준다.

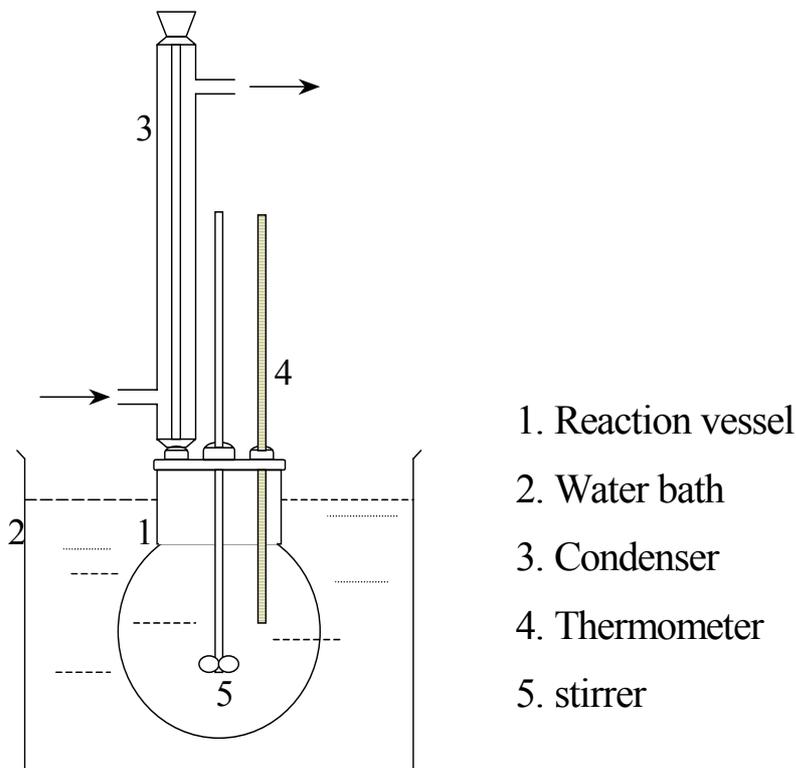


Fig.2. Schematic diagram of reaction equipment

반응이 끝나면 침전제로 $\text{nH}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 를 첨가하는데 이때 농도의 변화를 주어 같은 속도로 30분간 교반을 하였다. 이때 반응온도가 너무 낮거나 교반 속도가 너무 느린 경우엔 침전제로 쓰인 $\text{nH}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 가 잘 녹지 않았다. 이렇게 제조된 알루미나 Sol은 각각 pH를 측정후 filtering 과정을 거쳐 100°C 의 오븐에서 24시간 동안 건조하여 고체시료로 제조하고, 이 고체 알루미나 시료를 알루미나 막자사발을 이용하여 분말상태로 만들었다. 건조 분말을 일정온도에서 소성하여 최종 알루미나 분말을 만들었다. 생성된 분말의 형상과 크기는 Scanning Electron Microscope(SEM)을 사용하여 25KV의 조건으로 관찰하였다. 입자의 크기는 SEM 사진에 나타난 분말의 직경을 측정함으로써 알 수 있었다.

또한 건조분말의 소성온도에 따른 알루미나 결정 상의 변화를 살펴보기 위하여 X-Ray 회절 분석기를 사용하였다. 분석 조건은 30KV, 20mA에서 Cu 필터를 사용하여 2θ 범위 $20\sim 80^\circ$, $5^\circ/\text{min}$ 으로 분석하였다. 제조된 알루미나 분말은 직경 8~10mm, 두께 2~3mm, 길이 500mm 이하인 튜브형 지지체에 코팅하였다. 최종적으로 합성된 alumina membrane의 porosity 및 pore size 등의 측정을 위하여 Mercury Porosimeter와 X-Ray 회절 분석기, Scanning Electron Microscope(SEM)를 사용하였다. 알루미나 분말 제조시 α -알루미나를 나타내는 특성 피크의 intensity는 차이를 보이는데, 물의 양이 증가함에 따라 특성 피크의 intensity가 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 물과 알콕사이드가 가수분해 반응을 하고, 이후 가수분해된 알콕사이드가 중축합 반응을 거치는 Sol-Gel법의 특성

상 물이 가수분해 반응물로 작용하므로 물의 양이 증가함에 따라 가수분해 반응 및 중축합 반응이 촉진되어 입자 크기는 커지고 다량의 핵이 생성되며, 용질이 상대적으로 부족하여 핵의 입자 성장은 저하되어 소성시 알루미나의 결정화도가 떨어지는 결과를 가져온 것으로 보인다. 아래의 그림 Fig. 3과 Fig. 4는 alumina membrane의 XRD 및 SEM 측정 사진으로 Fig. 4는 지지체 위에 alumina coating을 한 결과이다.

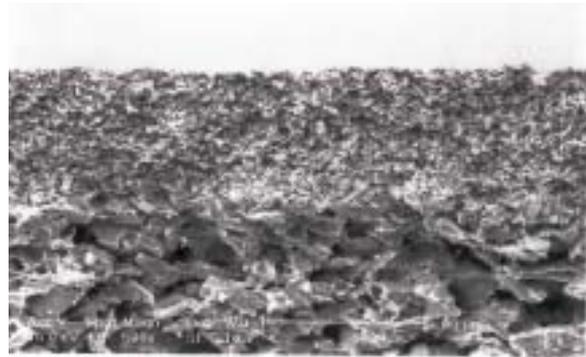
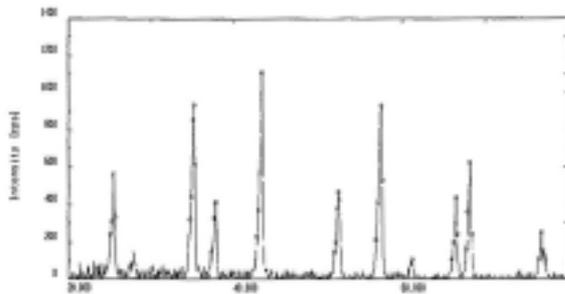


Fig. 3. X-Ray diffraction pattern Fig. 4. SEM photograph for alumina coating

이상의 실험을 통하여 fine한 alumina를 Sol-Gel법을 통하여 합성하였고 지지체위에 코팅을 하여 ceramic membrane을 제작하였다. 이는 여러 측면으로의 응용성이 넓으며 많은 장점을 가지고 있다. 현 국내기술은 지지체에 nanoporous alumina 소재 coating 및 Pd, Pt의 coating 두께를 얇게 할수록 경제적이고 투과율이 향상되나 일정한 두께로 coating하는 방법에 문제점이 있고 Ceramic tube 지지체 내부에 nanoporous 입자를 coating하는 기술이 개발되어 있으나 poro size가 uniform하지 않아 Knudsen flow에 의한 수소분리 등에는 적용이 불가능하다. 또한 비대칭 지지체 및 박막의 성형, 건조, 소성 과정에서 규격을 재현성 있게 만드는 것이 어렵다. 하지만 ceramic membrane 연구를 통하여 탈수소 반응 등 정밀화학분야에서의 선택적인 물질분리와 고온 반응분리공정이 활성화될 것으로 생각된다.

참고문헌

1. A.S. Vlassov, Development of Powder and Ceramic Materials Using New Methods, Russian Chemical Journal, Russian Chemical Society after Mendeleev. 1998, v.XLII, n.6, p. 152-156;
2. Journal of the Korean Ceramic Society, Vol.30, No.12, pp.1039~1044, 1993
3. J. of the Korean Inst. of Metals, Vol. 29, No. 1. (1991)
4. Journal of Non-Crystalline Solids, 108 (1989) 37-44 North-Holland, Amsterdam
5. Ceramics International, 27 (2001) 265-268
6. Materials Research Bulletin, 36 (2001) 2127-2139
7. Materials Science and Engineering, A288 (2000) 19-25
8. Journal of the European Ceramic Society, 22 (2002) 423-434
9. Applied Catalysis, B: Environmental 37 (2002) 17-25
10. Materials Letters, 3766 (2002)
11. Journal of Non-Crystalline Solids, 304 (2002) 126-133
12. Journal of the Korean Ceramic Society, Vol.37, No.7, pp.625~631, 2000.